

## 行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

❖ ❖

## ※ 聚乙烯摻合物的熔融流變及相容性 ※

Melt Rheology of Blends of Polyethylene

❖ ❖

計畫類別：☒個別型計畫 ☐整合型計畫

計畫編號：NSC 89 -2216-E-032 -006 -

執行期間： 88 年 8 月 1 日至 89 年 7 月 31 日

計畫主持人： 林國賡

執行單位： 淡江大學 化工系

中 華 民 國 89 年 10 月 31 日

$$h_1 = \frac{(19k+16)(2k+3)}{40(k+1)} \frac{\eta_0 R}{\sigma} \left[ 1 + \frac{5(19k+16)}{4(k+1)(2k+3)} \Phi \right]$$

$$h_2 = \frac{(19k+16)(2k+3)}{40(k+1)} \frac{\eta_0 R}{\sigma} \left[ 1 + \frac{3(19k+16)}{4(k+1)(2k+3)} \Phi \right]$$

其中： $\eta_0$  為基質的黏度、 $k$  為分散相與基質的黏度比、 $R$  為分散相粒徑、 $\sigma$  為界面張力、 $\Phi$  為分散相之體積分率。當頻率趨向低頻時，此模型類似於 Maxwell 流體所展現之

$G' \propto \omega^2$  現象：

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G'(\omega)}{\omega^2} = \frac{\eta_0 \eta_a R \Phi}{80 \sigma} \left( \frac{19k+16}{K+1} \right)^2 \quad (6)$$

由式(6)中可發現儲存模數在低頻時與零剪切黏度、粒徑大小、組成分率、界面張力、及黏度比有關。

### 實驗

1、實驗材料：本文以兩種不同分子結構之 MPE(AFFINITY、EXCEED)材料與 PS 進行聚摻合，其中 AFFINITY 為非線性支鏈結構而 EXCEED 為線性結構，組成分別為 10/90、25/75、40/60、60/40、75/25、90/10，實驗溫度設定為：AFFINITY / PS 系統 (200、210、220)、EXCEED / PS 系統 (200、220、230)。

2、實驗儀器：a、真空烘箱 b、塑譜儀混練機 (Plasticorder-Mixer) c、熱壓成型機 d、平板式流變儀 (plate-and-plate rheometer) e、電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope)

### 3、實驗方法

聚摻合物的混練：1、顆粒狀的純塑料，經真空烘箱分別乾燥，再以欲混練組成百分比秤取合宜重量 (g)，待混練機扭力校正完後，分別將純塑料置入塑譜儀混練機進行混練。3、塑譜儀混練機操作條件的設定為：轉速：80 rpm 溫度：EXCEED / PS：200°C AFFINITY / PS：200°C 摻合時間：五分鐘，此時扭力值達到一定值。電子顯微鏡照相 (SEM)：由混練機中刮取之聚摻合塑料，靜至冷卻後，置入液態氮中。取出冷凝之高分子團塊以鋁片包覆，敲碎並選取適當片狀小塊以供照相。相片放大倍率為 1000 倍。摻合物的流變性質量測：將流變儀兩平板間距設定為 1 mm 並升溫至測試溫度，置放圓形試片於流變儀中，待其熔融，壓下量具，此時熔融高分子材料產生流動且充滿於兩平板間距開始量測。

### 結果與討論

聚摻合物複雜的相形態，以及熔融流動過程中在相界面的交互作用，使得熔融流變變得較為複雜。於剪切流動

時，外加應力由基質傳送至分散相，當流動達到穩定時，由於具有速度分布，此時分散相接受基質所傳送的應力而產生形變、破裂、碰撞、聯團【5】，如以黏度低之分散相分布於黏度高之基質為例，當受到外加剪應力時，分散相黏度低或粒徑大則流動性能較好，也就是容易變形；反之，則不易變形，聚摻合物的黏度也正由這些現象所支配。當然不同的基質與分散相其流變性質亦有不同，因此在組成方面將其分為兩種不同基質分別加以討論。圖 1、2 為 MPE/PS 聚摻合系統在 200°C 實驗溫度下組成與剪切黏度的關係圖。圖 1. 為 200°C 以 PS 為基質 EXCEED 為分散相之黏度對剪切率作圖。在此圖中所有聚摻合物黏度曲線皆落於二純料曲線之上，純聚物黏度 PS 高於 EXCEED，而聚摻物以低黏度之 EXCEED 為分散相，也就是說，若以降低黏度增加流動而獲得更好的加工性能為觀點來說，在黏度較大的材料中加入了低黏度的組成欲降低材料黏度，卻反而使聚摻合物黏度升高而違反了原本目的，並且組成為 EXCEED/PS (25/75) 黏度最高。圖 2. 為 200°C 以 EXCEED 為基質 PS 為分散相之黏度對剪切率圖。在此圖中，隨著黏度較高之 PS 成份的增加，黏度也漸漸增高，而組成為 EXCEED/PS (60/40) 時黏度接近 PS 純料。這種不同基質以及不同組成的聚摻合物有不同流變行為的現象與流動行為、相形態結構及其相與相間的交互作用有關，使聚摻合材料之黏度行為複雜化。圖 3、4 各為 200°C EXCEED/PS 及 AFFINITY/PS 零剪切黏度對組成之加成定律圖。在圖 3 中，隨著 PS 組成濃度的增加 (PS 含量 10~40% 為分散相) 黏度皆為正偏差的現象，並且當 EXCEED 為分散相 (即 PS 含量由 60~100%) 時正偏差越大；而在圖 4. 10~40% PS 含量部份亦顯示正偏差，唯正偏差程度與 EXCEED/PS 聚摻合物比較下較低，當 AFFINITY 為分散相時，加成圖則顯現負偏差現象。圖 5. 為 MPE/PS 在 200°C 以 MPE 為分散相的各組成電子顯微鏡照相，材料之分散相以組成少的部份判別。由相形態中相與相分離並且分散相呈現球狀的分布，可以確認材料的相容性很差。當分散相 EXCEED 組成增加至 25% 時，分散相仍然呈現顆粒狀，並且組成濃度加大顆粒粒徑亦也增大，當組成濃度增加至 40% 時可能聚摻合材料已經呈現共連續相形態，因此無法分辨出分散相。圖 6. 以 AFFINITY 為分散相的情形類似，亦為顆粒狀分布，但當組成濃度增加至 40% 時，分散相形成大型球狀分散於基質中。與 EXCEED/PS 40/60 的共連續相形態比較之，可發現 AFFINITY 的內聚力高於 EXCEED，使得 AFFINITY 呈現粒徑過大的現象 (SEM 倍率為 250)。當相形態為球狀分散時，由於相界面明顯，相與

相間各自保有純料原本的流變性質，若考慮剪切流動行為及純料的基本流變性質，並且引入界面滑動的現象【6】：當應力從基質經由界面傳輸剪應力至分散相時將使分散相形變，但由於同質材料間的內聚力或界面張力所產生的球狀回復力的關係，使界面間產生與流動方向相反的反向應力阻礙了流動，使黏度上升產生正偏差。若界面黏着力良好，滑動現象不易產生，則反向應力大；若界面黏着力較弱，滑動產生，則反向應力小，若界面黏着力很差，其滑動現象產生並且造成流動層之層狀滑動，則黏度呈現負偏差。圖 7、8 為以 MPE 為分散相、PS 為基質之  $G'$  對  $\omega$  圖。圖 7 中，EXCEED 球狀分散組成 (10%、25%) 彈性在低頻 (約  $\omega = 0.1 \sim 1$  rad/s) 時高於連續相 (40%)，也顯示了球形粒子所造成形變回復的現象，而高頻時 (約  $\omega = 10$  rad/s) 則與分散相和基質兩者共同交互影響下有關，因此介於兩純料曲線之間。而圖 8 中，組成全為球狀分散，組成 25% 在低頻時，高於兩純料曲線，但 40% 顯示偏移的現象趨向更低頻，此現象與分散相顆粒粒徑大小、黏度比值、及界面交互作用有關【4】，然而當頻率增加，由於滑動現象更趨明顯，使各個組成  $G'$  皆落於純料曲線之下。圖 9、10 為 200°C MPE/PS 聚摻合材料之  $\log G' \text{ vs. } \log G''$  圖。在圖 9 中組成 25/75 偏移出兩純料曲線之外，圖 10 組成曲線皆落於純料曲線之間。並且當基質不同，摻合曲線隨基質組成的增加而在高頻時趨向基質曲線。若比較  $G'$  對  $\omega$  圖形，其偏移的現象為彈性升高所造成【7】，並且  $G'$  對  $\omega$  圖更能展現結構上的關係。

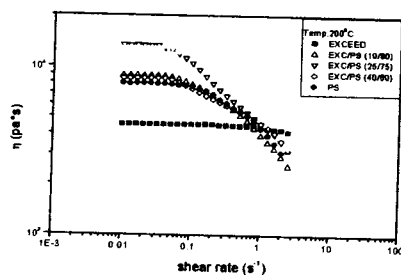


圖 1. 穩態黏度曲線圖 200°C PS 為基質 (EXCEED/PS)

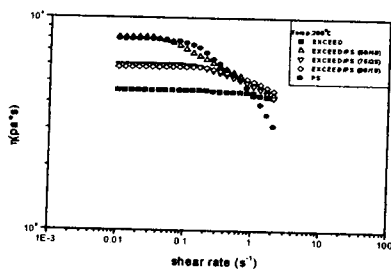


圖 2. 穩態黏度曲線圖 200°C MPE 為基質 (EXCEED/PS)

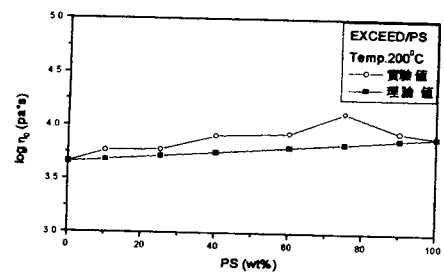


圖 3. 200°C EXCEED / PS 加成定律

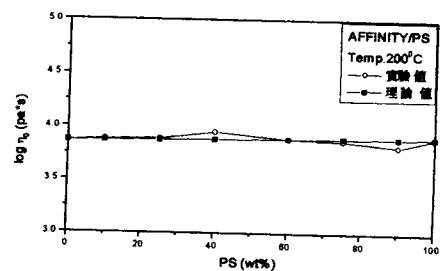


圖 4. 200°C AFFINITY / PS 加成定律

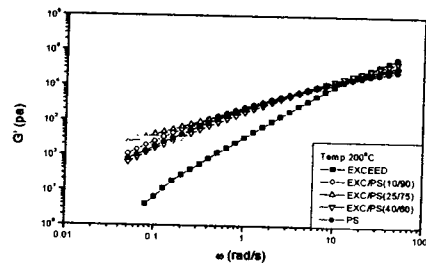


圖 7. 200°C 以 PS 為基質各組成之 EXCEED/PS  $G'$  對  $\omega$  圖

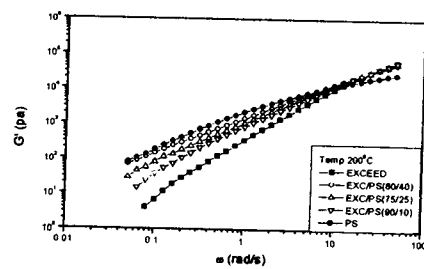


圖 8. 200°C 以 PS 為基質 EXCEED/PS 各組成  $G'$  與  $\omega$  關係圖

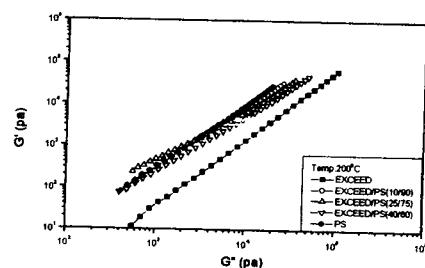


圖 9. 200°C 以 PS 為基質之 EXCEED/PS 聚摻合材料  $G'$  vs.  $G''$

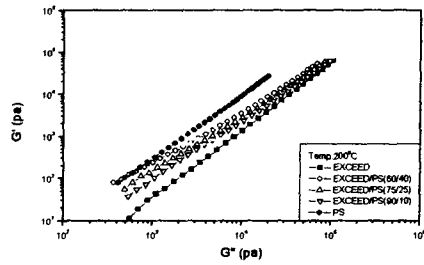
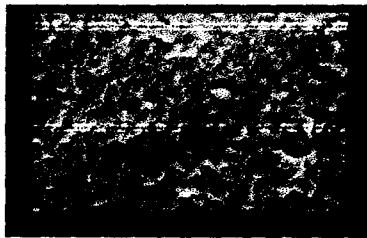
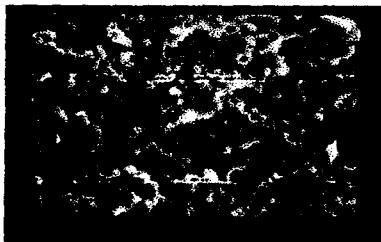


圖 10. 200°C 以 EXCEED 為基質 EXCEED/PS 聚摻合材料  $G'$  vs.  $G''$  圖

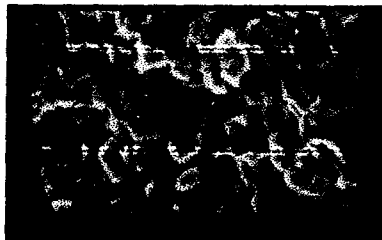
圖 5



200°C 1000 倍 EXCEED / PS (10/90)之 SEM 照相

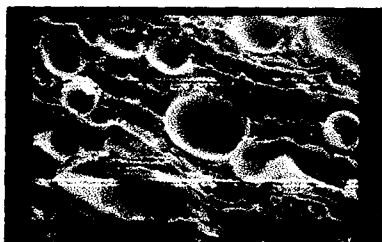


200°C 1000 倍 EXCEED / PS (25/75)之 SEM 照相



200°C 1000 倍 EXCEED / PS (40/60)之 SEM 照相

圖 6



200°C 250 倍 AFFINITY / PS (40/60)之 SEM 照相

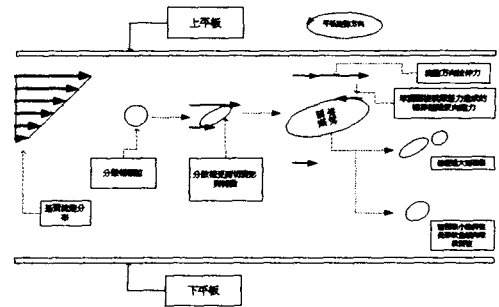


圖 7. 穩態流動模式

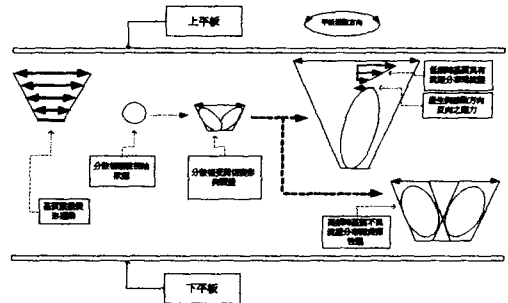


圖 8. 動態流動模式

#### 參考文獻

1. A. K. Gupta, B. K. Ratnam, "Melt-Rheological Properties of PP/EVA Blend", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 46 p281-293 (1992)
2. Alex T. Koshy, Baby Kuriakose, "Melt Rheology and Elasticity of Natural Rubber-Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer Blends", *J. appl. polym. sci.*, Vol. 49, p901-912 (1993)
3. L. A. Utracki, "Melt Flow of Polymer Blend" *Polym. Eng. Sci.*, 23,11,602 (1983).37.
4. D. Graebing, D. Froelich, "Viscoelastic Properties of Polydimethylsiloxane-Polyoxyethylene Blends in the Melt. Emulsion Model", *J. Rheol.*, 33(8), p1283-1291(1989)
5. Hyang Mok Lee, "Rheology and Dynamics of Immiscible Polymer Blends", *J. Rheol.*, 38(5), p1405-1425(1994)
6. L. A. Utracki, "On the Viscosity-concentration Dependence of Immiscible Polymer Blends", *J. Rheol.*, 35(8), p1615-1637 (1991)
7. Mitsuyoshi Fujiyama, "Rheological Properties of Polypropylene/High-Density Polyethylene Blend Melts. II. Dynamic Viscoelastic Properties", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 42, p481-488 (1991)
8. M. J. Folkes and P. S. Hope, "Polymer Blend and Alloys", P 46-51、75-99、195-209 (1993)